

*А. К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, А. С. АУЕЗХАНОВА, Э. Т. ТАЛГАТОВ,  
К. С. СЕЙТКАЛИЕВА, Л. В. КОМАШКО*

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

## **НАНЕСЕННЫЕ ПЭГ-СОДЕРЖАЩИЕ ПАЛЛАДИЙ-КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ**

**Аннотация.** В работе представлены результаты по исследованию активности синтезированных нанесенных биметаллических катализаторов на основе Pd и Co в процессе гидрирования кротонового альдегида в мягких условиях. Разработанные катализаторы были изучены методом электронной микроскопии. Показано формирование наночастиц металлов размером 4-5 нм на поверхности оксида, модифицированного полимером.

**Ключевые слова:** палладий, кобальт, полимер-металлические комплексы, биметаллические катализаторы.

**Трек сөздер:** палладий, кобальт, полимер-металды комплекстер, биметалды катализаторлар.

**Keywords:** palladium, cobalt, polymer-metal complexes, bimetallic catalysts.

Наноразмерные частицы металлов из-за уникальности свойств, отличающих их от обычных металлов, вызывают большой интерес в катализе [1-3]. Однако одним из основных препятствий для их широкого применения является низкая стабильность из-за агломерации и для решения этой проблемы в качестве стабилизаторов наночастиц возможно использование полимеров [4-6]. Модификация катализаторов полимерами с различными функциональными группами способствует формированию на поверхности носителей равномерно распределенных наноразмерных частиц активной фазы.

В настоящей работе разработаны нанесенные полимерсодержащие палладиевые катализаторы с добавкой Co, которые были апробированы в реакции гидрирования кротонового альдегида в мягких условиях при атмосферном давлении водорода и температуре 40°C.

### **Экспериментальная часть**

Палладийсодержащие комплексы Pd(II) с добавкой Co (II) готовились методом адсорбции вначале водного раствора солей кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ), а затем палладия ( $\text{PdCl}_2$ ) на полимермодифицированную поверхность носителя по разработанной ранее методике [7]. Суммарное процентное содержание активной фазы составило 1% при различных соотношениях  $\text{Pd:Co} = 1:3, 3:1, 1:1$ .

В качестве полимер-модификатора был использован полиэтиленгликоль (ПЭГ). Полимер-металлический комплекс (ПМК) закреплялся на оксид цинка.

В качестве растворителя использовалась вода, температура приготовления – комнатная (22°C). После завершения введения всех компонентов полученная суспензия выдерживалась в маточном растворе в течение 12-15 часов, после чего катализатор промывался водой и сушился на воздухе.

Для сравнения по вышеприведенной методике был приготовлен нанесенный палладий-кобальтовый катализатор без полимера.

Содержание палладия и кобальта в катализаторе определяли на спектрофотометре «Jenway 6300» (производство England, 2012) по калибровочным кривым при длинах волн  $\lambda_{\text{Pd}} = 421$ ,  $\lambda_{\text{Co}} = 512$ .

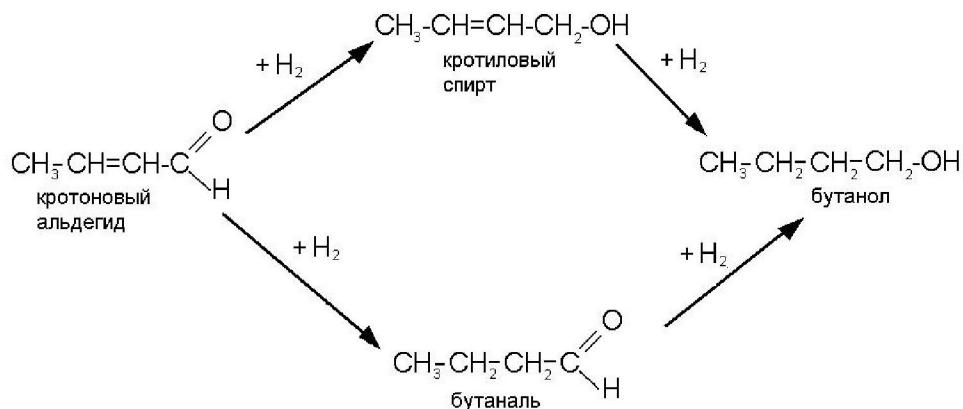
Разработанные катализитические системы тестировались в гидрировании кротонового альдегида при температуре 40°C и атмосферном давлении водорода. Катализатор (0,05 г) и 20 мл этанола вводили в стеклянный термостатированный реактор. Катализатор обрабатывали водородом в течение 0,5 часа, а затем добавляли гидрируемое вещество. В ходе реакции из реакционной смеси брали пять-шесть образцов для хроматографического анализа.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «Кристалл 2000М».

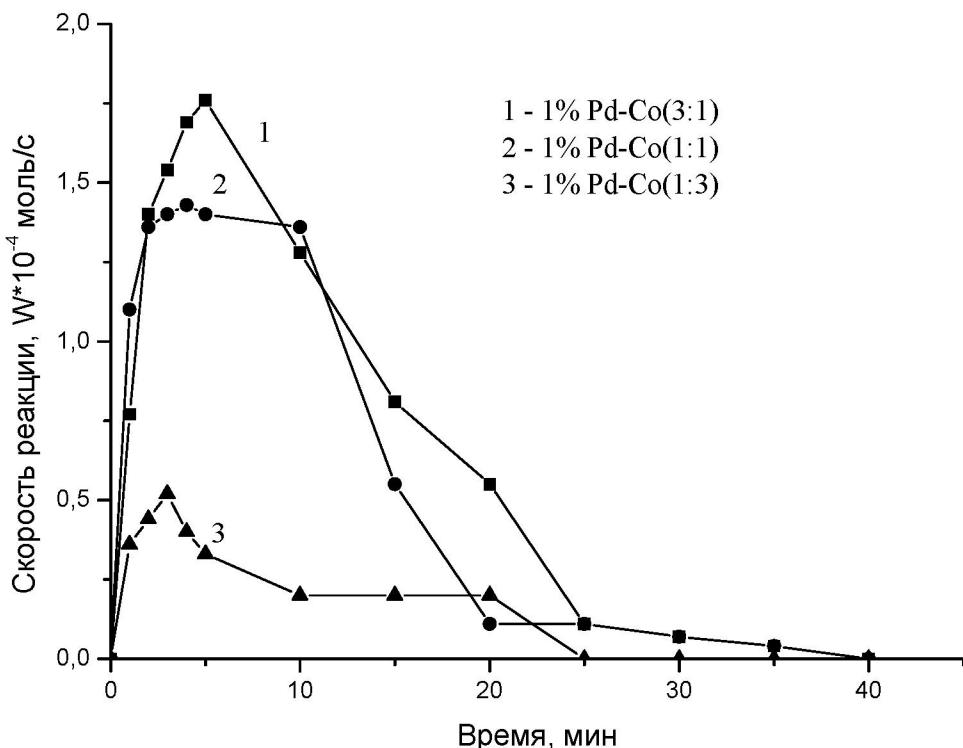
## Результаты и их обсуждение

По результатам спектрофотометрического исследования было установлено, что все активные компоненты катализитической системы, нанесенные на модифицированный полимером оксид цинка, были закреплены на ~90%. Суммарное процентное содержание активной фазы составило ~1%.

Синтезированные катализаторы были изучены в реакции гидрирования кротонового альдегида, который в зависимости от условий и состава катализатора может восстанавливаться до бутанола с образованием таких промежуточных соединений, как кротиловый спирт (селективное восстановление карбонильной группы) и масляный альдегид (гидрирование двойной углерод-углеродной связи):



При исследовании активности биметаллических катализаторов с различным соотношением Pd и Co (1:1, 1:3, 3:1) было выявлено, что оптимальным соотношением металлов в 1%Pd-Co-ПЭГ/ZnO катализаторе является Pd:Co = 3:1. В присутствии данного катализатора скорость реакции составила  $1,76 \cdot 10^{-4}$  моль/с (рисунок 1).

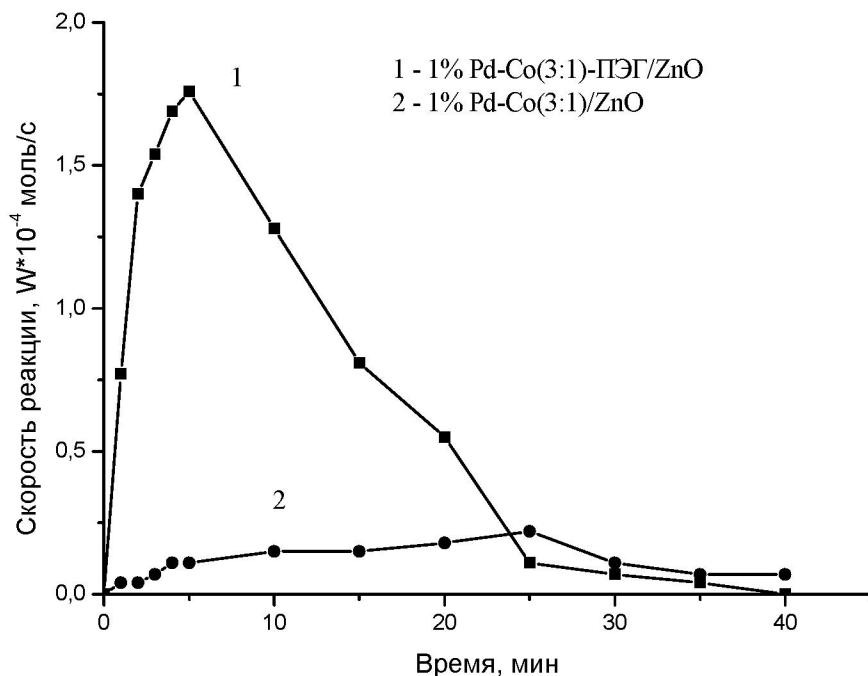


Условия опыта: T = 40 °C; P = 1 атм; m<sub>kat</sub> = 0,05 г; растворитель – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

Рисунок 1 – Гидрирование кротонового альдегида на 1%Pd-Co-ПЭГ/ZnO катализаторах с различным соотношением металлов

С целью выявления влияния полимера на активность 1%Pd-Co(3:1)-ПЭГ/ZnO в реакции гидрирования кротонового альдегида была приготовлен палладиевый катализатор без полимера 1%Pd-Co(3:1)/ZnO.

1%Pd-Co(3:1)/ZnO катализатор проявил низкую каталитическую активность (рисунок 2, кривая 2), при этом наблюдалось вымывание активной фазы в реакционную смесь, которая окрашивалась в светло-коричневый цвет.



Условия опыта: T = 40 °C; P = 1 атм; m<sub>кат</sub> = 0,05 г; растворитель – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

Рисунок 2 – Гидрирование кротонового альдегида на 1%Pd-Co(3:1)-ПЭГ/ZnO и 1%Pd-Co(3:1)/ZnO катализаторах

Введение полимеров в состав нанесенных катализаторов, как правило, способствует формированию нанодисперсных частиц с размерами 2–6 нм и предотвращает их агломерацию в процессе катализа [8].

Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что в 1% Pd-Co(3:1)-ПЭГ/ZnO катализаторе наночастицы активной фазы (4–5 нм) равномерно распределены по поверхности носителя (рисунок 3 а, б).

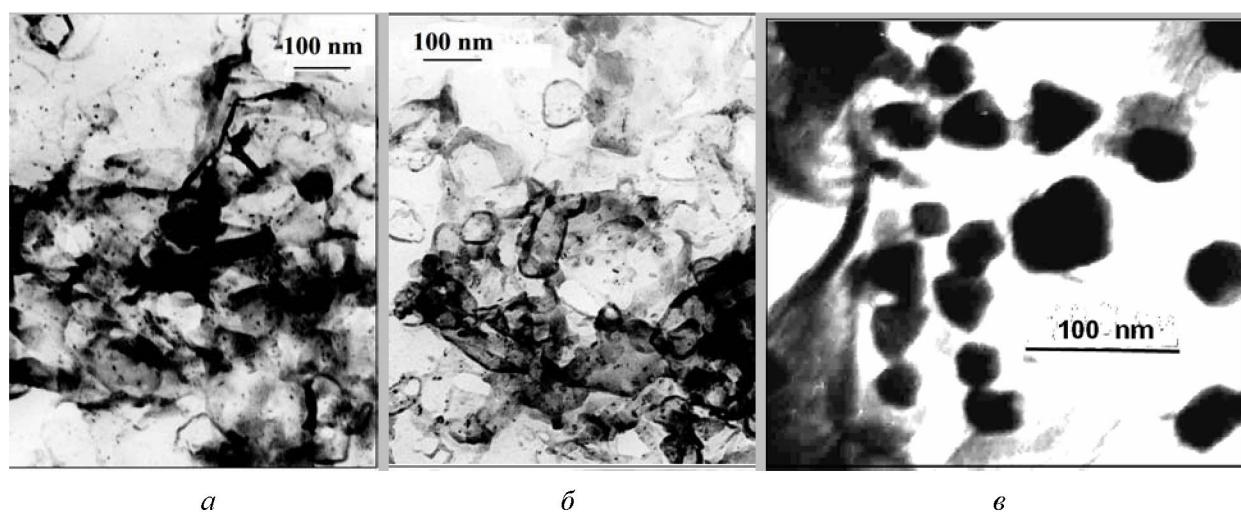


Рисунок 3 – Микрофотографии (ПЭМ) 1% Pd-Co(3:1)-ПЭГ/ZnO (а, б) и 1%Pd/ZnO (в) катализаторов

Невысокая скорость гидрирования на биметаллическом катализаторе, приготовленного без обработки носителя полимером (рисунок 2, кривая 2), возможно, связана с формированием на поверхности катализатора крупных частиц металлов, как и в случае обычного Pd/ZnO катализатора (рисунок 3, в).

Таким образом, в результате варьирования соотношений металлов активной фазы Pd:Co (1:1, 1:3, 3:1) в низкотемпературном гидрировании кротонового альдегида наибольшую активность проявил 1%Pd-Co(3:1)-ПЭГ/ZnO катализатор ( $W = 1,76 \cdot 10^{-4}$  моль/с). Каталитическая система без полимера показала низкую активность.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Li G., Enache D., Edwards J. and etc. Solvent-free oxidation of benzyl alcohol with oxygen using zeolite-supported Au and Au-Pd catalysts // Catal.Lett. – 2006. – Vol. 110, N 1-2. – P. 7-13.
- 2 Губин С. П. Наночастицы палладия // Рес. хим. ж. – 2006. – Т. 50. – С. 46-53.
- 3 Karim A., Conant T., Datye A.J. The role of PdZn alloy formation and particle size on the selectivity for steam reforming of methanol // Catal. – 2006. – Vol. 243. – P. 420-427.
- 4 Nicolais L., Carotenuto G. Metal-Polymer Nanocomposites. – New York: Wiley Interscience, 2005. – 300 p.
- 5 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- 6 Li Y., Hong X. M., Collard D. M., El-Sayed M. A. Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution // Org. Lett. – 2000. – Vol. 2, N 15. – P. 2385.
- 7 Патент РК №11176. Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования непредельных соединений // Жармагамбетова А.К., Мухамеджанова С.Г., Селенова Б.С., Курманбаева И.А., Комашко Л.В. – Опубл. 16.04.2001. – Бюл. № 2.
- 8 Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Жармагамбетова А.К., Искаков Р.М., Ибраева Ж.А., Шмаков С.А. Полимер-протектированные наночастицы металлов. – Алматы, 2010. – 243 с.

#### REFERENCES

- 1 Li G., Enache D., Edwards J. and etc. *Catal. Lett.*, **2006**, *110*, 7-13.
- 2 Gubin S. P. *Ros. him. zh.*, **2006**, *50*, 46-53 (in Russ.).
- 3 Karim A., Conant T., Datye A.J. *Catal.*, **2006**, *243*, 420-427.
- 4 Nicolais L., Carotenuto G. *New York: Wiley Interscience*, **2005**, 300.
- 5 Pomogajlo A.D., Rozenberg A.S., Ufljand I.E. *Moskva: Himija*, **2000**, 672 (in Russ.).
- 6 Li Y., Hong X. M., Collard D. M., El-Sayed M. A. *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2385-2389.
- 7 Patent RK №11176. Zharmagambetova A.K., Muhamedzhanova S.G., Selenova B.S., Kurmanbaeva I.A., Komashko L.V. Opubl. Bjul.№2, **2001** (in Russ.).
- 8 Bekturov E.A., Kudajbergenov S.E., Zharmagambetova A.K., Iskakov R.M., Ibraeva Zh.A., Shmakov S.A. *Almaty*, **2010**, 243 (in Russ.).

#### Резюме

Ә. Қ. Жармагамбетова, Ә. С. Әүезханова, Ә. Т. Талғатов, Қ. С. Сейітқалиева, Л. В. Комашко

(«Д. В. Сокольский атын. Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

#### ГИДРЛЕУДІҢ БЕКІТІЛГЕН ҚҰРАМЫНДА ПЭГ БАР ПАЛЛАДИЙ-КОБАЛЬТ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

Жұмыста дайындалған Pd және Co негізінде бекітілген биметалды катализаторлардың белсенділігін жүмысқа жағдайда кротон альдегидін гидрлеу процесінде зерттеу бойынша нәтижелер ұсынылды. Жасалынған катализаторлар электрондық микроскопия әдісімен зерттелінді. Полимермен модифицирленген тотықтың бетінде өлшемі 4-5 нм металдар нанобөлшектерінің қалыптасуы көрсетілген.

**Тірек сөздер:** палладий, кобальт, полимер-металды комплекстер, биметалды катализаторлар.

#### Summary

A. K. Zharmagambetova, A. S. Auyezkhanova, E. T. Talgatov, K. S. Seitkaliyeva, L.V. Komashko

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

#### SUPPORTED PEG-CONTAINING PALLADIUM-COBALT CATALYSTS FOR HYDROGENATION

The paper presents the results of research activity synthesized supported bimetallic catalysts based on Pd and Co in the hydrogenation of crotonaldehyde under mild conditions. The developed catalysts have been studied by electron microscopy. It was shown the formation of metal nanoparticles of 4-5nm sizes on the surface of oxide modified by polymer.

**Keywords:** palladium, cobalt, polymer-metal complexes, bimetallic catalysts.

Поступила 01.04.2014г.